

пи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленими C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами. Однак довжини зв'язків в синтезованих комплексах дещо менші за відповідні параметри в нітроні L<sup>1</sup>.

Дещо інші результати були отримані при квантово-хімічному моделюванні просторової та електронної будови Zn(2NBT)Cl<sub>2</sub>. Як видно з таблиці 4.15, координація нітрону 2NBT іоном цинку призводить до пасивації зв'язків азометинової групи у комплексній сполуці (скорочення C=N зв'язку до 1,27 Å), що очевидно викликано бідентатно-хелатною координацією нітрону до центрального атому з утворенням шестичленного циклу. Цей фактор, поряд зі стеричними ускладненнями для вступу в реакції 1,3-дипольного циклоприєднання, що виникають при координації нітрону іоном металу, може призводити до пасивації комплексів на основі 2NBT в реакціях з дипольарофілами.

**Висновки.** За допомогою квантовохімічного моделювання просторової та електронної будови синтезованих нітронів та координаційних сполук на їх основі встановле-

но, що зв'язки N–O і C=N в синтезованих нітронах 2NT, 2NF, 2NP та 2NBT є пасивованими, що може обумовлювати низьку реакційну здатність синтезованих нітронів в реакціях 1,3-дипольного циклоприєднання. При координації нітронів 2NT, 2NF, 2NP центральним атомом відбувається активація зв'язків азометинової групи. Так, зв'язки C=N подовжуються до 1,32 Å, а довжини зв'язків N–O практично не змінюються. Такі результати дають підстави для прогнозування вищої реакційної здатності комплексів металів з п'ятичленими C-гетерилнітронами у порівнянні з некоординованими лігандами.

1. *Распертова И.В.* // Автореф. дис... канд. хім. наук. Київ: Київський національний університет, 2003. 18 с. 2. *Распертова, И.В., Лампка, Р.Д.* Синтез та дослідження координаційних сполук на основі α-феніл-N-метилнітрону // Вісник КУ ім. Шевченка. Серія Хімія. – 2003. – Т. 39–40. – С. 31–32. 3. *Davidson E.R., Feller D.* Basis Set Selection for Molecular Calculations // Chem. Rev. – 1986. – Vol.86. – P. 681–696. 4. *Patai S., Rappaport Z.* Nitrones, nitronates and nitroxides. Chichester: J. Wiley, 1989. – P. 245. 5. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. Jr.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – P. 1347–1363.

Надійшла до редколегії 27.02.08

УДК 543.3, 542.61, 611.185.10

О. Федорчук, канд. хім. наук

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ФЕРУМУ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТА ПРИСУТНОСТІ ІНДУКУЮЧИХ ДОБАВОК

*Досліджено міцелярно-екстракційне концентрування міцелярними фазами неіонних ПАР алюмінію та феруму у вигляді комплексів з індукуючими фазоутворення добавками. З'ясовано вплив концентраційних умов, катіонної ПАР та фенолу на параметри міжфазового розподілу алюмінію та феруму.*

*The micellar extraction of the aluminium and ferrum complexes with the phase formation induced addition by micellar phases of the non-ionic surfactants OP-10 and Triton X-100 was investigated. The influence of the concentration conditions, cationic surfactant and phenol on the phase separation parameter of aluminium and ferrum was established.*

**Вступ.** Перспективним методом концентрування та виділення мікродомішок на сьогоднішній день виступає міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР). Міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів базується на фазовому розшаруванні водних розчинів НПАР при температурі помутніння (Тп) [2; 3]. Перевагами міцелярної екстракції є високі коефіцієнти абсолютного концентрування, використання для аналізу малих об'ємів проби, можливість екстрагувати заряджені форми субстратів, легкість поєднання з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу. Однак необхідність нагрівання розчинів НПАР при традиційній міцелярній екстракції внаслідок перебігу реакцій гідролізу та денатурації дещо звужує асортимент субстратів, що концентруються. У зв'язку з цим виникла необхідність зниження температури помутніння. Останнім часом інтенсивно розвивається низькотемпературна (індукована) міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин для концентрування та виділення мікродомішок. Загалом, перевагою низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції є зниження імовірності реакцій гідролізу, розширення асортименту придатних до концентрування легких органічних токсикантів, а також можливість концентрування та розділення лабільних субстратів з біологічних рідин. Для зниження температури помутніння розчинів НПАР використовують декілька способів, одним з яких є введення у систему індукуючих добавок [4–6; 8; 9; 12; 13; 16]. Оптимальний індукуючий агент

повинен ефективно знижувати температуру помутніння, достатньо розчинятись у воді, мати невелику токсичність та леткість, та по можливості, бути здатним до комплексоутворення. Останній аспект дозволяє використання модифікуючих агентів в якості лігандів при концентруванні іонів металів. Найчастіше для зниження температури помутніння в якості індукуючої добавки використовують фенол [9; 13].

У роботі дослідили вплив основних факторів на ступінь вилучення катіонів алюмінію та феруму у вигляді їх комплексів з піроксидним фіолетовим (ПКФ) та з індукуючими добавками модифікованими міцелярними фазами неіонних ПАР ОП–10 та Triton X-100. Вибір НПАР був зумовлений їх доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною сольобілізаційною ємністю, здатністю до швидкого формування компактних міцелярних фаз. Вибір модифікуючих реагентів базувався на наявних у літературі даних, аналіз яких показав доцільність використання фенолу та органічних ароматичних кислот [7; 10; 11; 14; 15].

**Реагенти та апаратура.** У роботі використали неіонні ПАР поліоксигетильовані алкілфеноли ОП–10 та Triton X-100 ("Merck"). Як катіонні ПАР у роботі використовували тетрадецилпіридиній хлорид (ТДПХ, "Merck", з вмістом основної речовини > 99,5%). Робочі розчини ПАР, ПКФ (ч.д.а.), фенолу (ч.) та саліцилової кислоти (HSal) готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді. Робочі розчини феруму та

алюмінію готували розчиненням точної наважки  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  та сульфату алюмінію відповідно. Концентрацію робочих розчинів металів визначали трилонометричним методом [1]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340". Розподіл комплексів алюмінію з ПКФ та феруму з саліциловою кислотою контролювали за допомогою фотоколориметра КФК-3. Розподіл феруму у вигляді комплексів з фенолом у мицелярно-екстракційній системі контролювали атомно-абсорбційним методом (спектрофотометр "Сатурн", склад горючої суміші пропан - бутан - повітря).

**Методика експерименту.** Приготовлені при кімнатній температурі водні розчини НПАР, що містили усі необхідні компоненти системи поміщали у калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі і нагрівали до температури помутніння на водяній бані. Зміну температури проводили зі швидкістю  $\sim 1^\circ\text{C} / \text{хв}$ . Для всіх досліджених систем мицелярна фаза мала густину більшу, ніж для води, і збиралася на дні циліндра. Після повного фазового розділу водну та мицелярну фазу розділяли декантацією, доводили об'єм фаз до 10 мл дистильованою водою та вимірювали вміст металів.

**Результати та їх обговорення.** У роботі досліджено умови мицелярно-екстракційного концентрування феруму та алюмінію індукованими фазами неіонних ПАР у вигляді їх комплексів з органічними реагентами та модифікуючими добавками.

**МИЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЮМІНІЮ.** Мицелярно-екстракційне концентрування алюмінію проводили фазами НПАР з індивідуальних розчинів Triton X-100, а також у присутності фенолу. Алюміній екстрагували у вигляді фенольних комплексів, комплексів з ПКФ та трикомпонентних комплексів, утворених у системі  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-КПАР.

**$\text{Al}^{3+}$ -фенол.** За даними літератури фенол є найбільш використовуваною індукуючою добавкою. Тому було цікаво оцінити можливість концентрування катіонів алюмінію у вигляді комплексів з фенолом. Однак у всьому дослідженому діапазоні рН ступінь вилучення алюмінію фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100 не перевищував 21,5% (рН = 12).

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ.** Пірокатехіновий фіолетовий є одним з характерних реагентів на алюміній у фотометричному аналізі. Однак, концентрування алюмінію у вигляді відповідного комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ фазами Triton X-100 виявилось не ефективним. Залежність ступеню вилучення металокомплексу від кислотності середовища має низхідний характер. Так при зростанні рН в інтервалі 2–12 ступінь вилучення зменшується з 9,3 до 0,25%. Максимум вилучення спостерігається при рН = 2 ( $R = 9,3\%$ ), що пояснюється існуванням за цих умов стійкого комплексу алюмінію з ПКФ.

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол.** Більш ефективним для екстракції алюмінію фазами НПАР виявилось застосування сумішей фенолу і ПКФ. Залежність  $R = f(\text{pH})$  характеризується наявністю максимуму при рН = 5. Ступінь вилучення металу за цих умов становить  $\approx 70\%$ , рис. 1. Зменшення величини ступеню вилучення алюмінію в інтервалі рН 5–9 пояснюється руйнуванням комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол та гідролізом металу. Деяке збільшення вилучення металу при подальшому зростанні рН пояснюється початком дисоціації фенолу та додатковим зв'язуванням алюмінію у комплекс.

**$\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-ТДПХ і  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-фенол-ТДПХ.** Збільшення ефективності вилучення металу можна досягти за рахунок збільшення гідрофобності комплексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ. Для цього у систему вводили катіонну ПАР хлорид тетрадецилпіридинію, яка здатна до координації з вакантними ОН-групами пірокатехінового фіолетового. Однак, суттєвого покращення параметрів концентрування ком-

плексу  $\text{Al}^{3+}$ -ПКФ-ТДПХ це не викликало. Це стосується також екстракції алюмінію фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100.

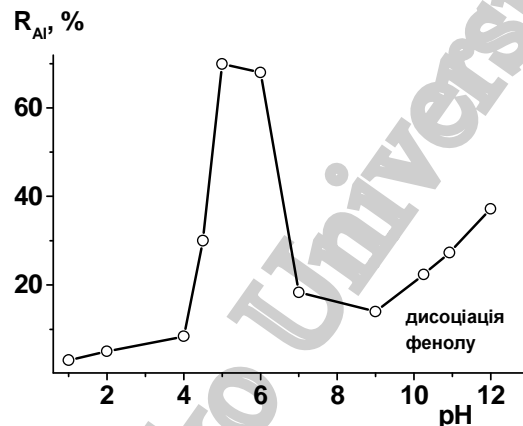


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення алюмінію з ПКФ фенол-індукованими мицелярними фазами Triton X-100 від рН.  $C_{\text{ПКФ}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Al}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,4\%$ ,  $C_{\text{TX-100}} = 1,0\%$

#### МИЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФЕРУМУ.

Концентрування феруму проводили у вигляді фенольних комплексів фазами неіонної ПАР ОП-10, а також у вигляді саліцилатних та фенол-саліцилатних комплексів фазами Triton X-100.

**$\text{Fe}^{3+}$  - фенол - ОП-10.** Однією з якісних реакцій на іон  $\text{Fe}^{3+}$  є взаємодія з фенолом. Залежність ступеню вилучення феруму від кислотності середовища характеризується максимумом. Однак, повного вилучення металу у вигляді комплексу з фенолом досягти не вдалось. Так при зміні рН від 1 до 8 ступінь вилучення феруму зменшується від 50% до 20%, рис. 2, крива 1. Максимум ступеню вилучення феруму спостерігається при рН = 9 ( $R = 70\%$ ) і пояснюється дисоціацією фенолу та додатковим зв'язуванням катіона феруму у комплекс. Зниження ступеню вилучення комплексу при рН > 9 пояснюється руйнуванням комплексу та гідролізом металу. Зміна концентрацій феруму та фенолу параметрів міжфазового розподілу комплексу не покращує.

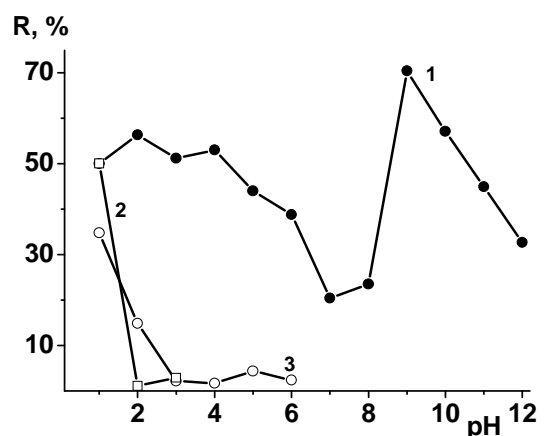


Рис. 2. Залежність ступеню міцелярно-екстракційного вилучення феруму від кислотності розчинів. Система: 1 –  $\text{Fe}^{3+}$  - фенол - ОП-10.  $C_{\text{Fe}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,5\%$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}$  - HSal - Triton X-100.  $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Hsal}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3 –  $\text{Fe}^{3+}$  - HSal - фенол - Triton X-100.  $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Hsal}} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{Ph-OH}} = 0,25\%$ ;  $C_{\text{НПАР}} = 1,0\%$  (1-3)

**$\text{Fe}^{3+}$  - HSal - Triton X-100.** Аналітичне визначення феруму часто проводять з саліциловою кислотою. Тому

була перевірена здатність комплексу  $\text{Fe}^{3+}$  – саліцилова кислота екстрагуватися у міцелярну фазу неіонної ПАР. Залежність  $R = f(\text{pH})$  у такій системі має низхідний характер, рис. 2, крива 2. Однак ступінь вилучення комплексу не перевищує 50% при  $\text{pH} = 1$ . При  $\text{pH} > 3$  відбувається руйнування комплексу та гідроліз феруму.

**$\text{Fe}^{3+}$  - HSal - фенол - Triton X-100.** Додатки фенолу знижують температуру помутніння, але сумісне використання фенолу та саліцилової кислоти не покращує ступінь вилучення феруму. Крива залежності ступеню вилучення металу від  $\text{pH}$  має низхідний характер, рис.2, крива 3. Максимальне вилучення феруму спостерігається при  $\text{pH} = 1$  і становить  $\approx 35\%$ . При подальшому зростанні  $\text{pH}$  ступінь вилучення металу зменшується, за рахунок гідролізу комплексу та утворення осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Висновки.** Досліджено умови міжфазового розподілу катіонів алюмінію та феруму у міцелярно-екстракційних системах неіонних ПАР ОП–10 і Triton X–100 у присутності органічних реагентів та індукуючих добавок. Показано, що оптимальними системами для вилучення катіонів феруму та алюмінію є комплекс  $\text{Fe}^{3+}$  - фенол у фазу ОП-10 при  $\text{pH}=9$  та  $\text{Al}^{3+}$ –ПКФ–фенол фазами Triton X–100 при  $\text{pH} = 5$  відповідно.

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. 2. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе: основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686. 4. Aswal V.K., Kohlbrecher J. Clouding in charge micelles as studied by

SANS // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 424. – P. 91–96. 5. Coelho L.M., Arruda M.A.Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2005. – Vol. 60. – P. 743–748. 6. Donbrow M., Azaz E. Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols and benzoic acid // J. Colloid Interface Sci. – 1976. – Vol. 57, № 1. – P. 20–27. 7. D'Orsi Almeida T., Talens-Alession F.I. Removal of phenylamine and catechol by adsorptive micellar flocculation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 279, № 1–3. – P. 28–33. 8. Koshiy L., Saiyad A.H., Rakshit A.K. The effect of various foreign substances on the cloud point of Triton X–100 and Triton X–114 // Colloid & Polymer Sci. – 1996. – Vol. 274, № 6. – P. 582–587. 9. Leszek M. Effect of Aromatic hydrotropic Agents on the Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 347–350. 10. Li Zh., Willms C., Alley J., Zhang P., Bowman R.S. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant – A column study // Water Research. – 2006. – Vol. 40, № 20. – P. 3811–3819. 11. Loraine G.A. Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron // Water Research. – 2001. – Vol. 35, № 6. – P. 1453–1460. 12. Morini M.A., Messina P.V., Schulz P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactants micelles // Colloid & Polymer Sci. – 2005. – Vol. 283, № 11. – P. 1206–1218. 13. Marszall L., Van Valkenburg J.W. The effect of glycols on the hydrophile-lipophile balance and the micelle formation of nonionic surfactants // J. of the American Oil Chemists' Society. – 1982. – Vol. 59, № 2. – P. 84–87. 14. Sombra L.L., Luconi M.O., Fernandez L.P., Olsina R.A., Silva M.F., Martinez L.D. Assessment of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration – flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2003. – Vol. 30 – P. 1451–1458. 15. Talens-Alession F.I., Anthony S., Bryce M. Complexation of organic compounds in the presence of  $\text{Al}^{3+}$  during micellar flocculation // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – P. 1477–1483. 16. Varade Dh., Bahadur P. Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior of surfactants // J. of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, № 3. – P. 257–261.

Надійшла до редколегії 28.02.08

УДК: 543.8:543.9

О. Тананайко, канд. хім. наук, Ю. Міськів, студ., Н. Харітон, студ.

## ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЛЮКОЗООКСИДАЗИ ТА КАТАЛАЗИ

Оптимізовано умови ферментативного визначення глюкози, за допомогою глюкозооксидази з використанням якості індикаторної реакції окиснення бромпірогаллового червоного пероксидом водню у присутності каталази. Показана можливість застосування розробленої методики для визначення глюкози у шоколаді та фруктовому соку, межа виявлення становить  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> глюкози.

*The conditions of the enzymatic determination of glucose with the help of glucose oxidase were optimized. The oxidation of brompyrogallol red by hydrogen peroxide with the help of catalase was used as indicator reaction. It was demonstrated the possibility of glucose determination with the help of proposed reaction in chocolate and fruit juice samples. The limit of detection was  $7 \cdot 10^{-5}$  mol/l of glucose.*

**Вступ.** Глюкоза – біологічно активна речовина, що входить до складу більшості харчових продуктів. Її недостача або надмірний вміст в організмі призводить до різноманітних порушень, тому актуальною залишається розробка надійних, експресних та високо селективних методик визначення цієї сполуки.

Серед фотометричних методів можна виділити методики визначення глюкози за допомогою антронового реактиву [2, 7], у крові уніфікованим ортотолуїдиновим методом [3, 8]. Зазначені методики достатньо чутливі, але не селективні. Більш селективними є ферментативні методи визначення, які, окрім того, характеризуються простотою та експресністю. В класичному ферментативному визначенні глюкози застосовують фермент глюкозооксидазу, що каталізує окиснення карбогідрату. Одним з продуктів реакції є пероксид водню, який визначають фотометрично за індикаторною реакцією окиснення органічного барвника- о-толідину, що каталізується ферментом пероксидазою [7, 9]. Така індикаторна реакція має ряд недоліків: по-перше, пероксидаза є досить дорогим та нестійким ферментом, по-друге, ароматичні аміні- похідні бензидину достатньо токсичні. Раніше для ферментативного визначення пероксиду

водню було запропоновано замінити токсичний о-толідин на нетоксичний барвник класу триоксифлуоронів – бромпірогаллоловий червоний (БПЧ) [6]. Також відомо, що каталаза є доступнішим та більш стійким ферментом, порівняно з пероксидазою. У присутності органічних барвників та пероксиду водню вона проявляє пероксидазні властивості.

В даній роботі досліджено можливість ферментативного визначення глюкози, при застосуванні в якості індикаторної реакції окиснення БПЧ пероксидом водню за участю каталази, а також подальше використання розробленої ферментативної методики для визначення глюкози в харчових продуктах.

**Об'єкти і методи досліджень.** У роботі використовували бідистильовану воду, фосфатні буфери  $\text{pH} 6.2$  та  $\text{pH} 7.4$ . Робочі розчини ферментів глюкозооксидази та каталази, моль/дм<sup>3</sup> :  $5 \cdot 10^{-8}$  і  $2,1 \cdot 10^{-5}$  готували розчиненням точної наважки препаратів фірми "Fluka" у фосфатному буфері і зберігали при  $+4^\circ\text{C}$ . Розчини ферментів меншої концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів водою. Робочий розчин пероксиду водню  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> готували з 30%- розчину, концентрацію визначали щоденно перманганатометри-